



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 885**

51 Int. Cl.:

**B41N 3/06** (2006.01)

**B41N 3/08** (2006.01)

**G03F 7/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08103210 .4**

96 Fecha de presentación : **31.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2106924**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54

Título: **Un método para tratar una plancha de impresión litográfica.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.10.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.10.2011**

73

Titular/es: **AGFA GRAPHICS N.V.**  
**Septestraat 27**  
**2640 Mortsel, BE**

72

Inventor/es: **Maessen, Peter y**  
**Mertens, Patrick**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 365 885 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un método para tratar una plancha de impresión litográfica

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para tratar una plancha de impresión litográfica.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Las prensas de impresión litográficas usan la denominada plancha matriz de impresión tal como una plancha de impresión que se monta sobre el cilindro de la prensa de impresión. La plancha matriz transporta la imagen litográfica sobre su superficie y la impresión se obtiene aplicando tinta a dicha imagen y posteriormente transfiriendo la tinta desde la plancha matriz al material receptor, que típicamente es papel. En la denominada impresión litográfica "húmeda" convencional, se suministran la tinta así como la solución mojadora (también denominada líquido humectador) a la imagen litográfica que consiste en zonas oleófilas (o hidrófobas, es decir, que aceptan la tinta y repelen el agua) así como zonas hidrófilas (u oleófobas, es decir que aceptan el agua y repelen la tina). En la denominada impresión driográfica, la imagen litográfica consiste en zonas que aceptan la tinta y zonas abrasivas de tinta (que repelen la tinta) y durante la impresión driográfica únicamente se suministra tinta a la plancha matriz.

20 De manera general, las planchas matriz de impresión se obtienen por medio de un nodo de exposición de la imagen y procesado de un material de formación de imágenes denominado precursor de plancha. Además de las planchas fotosensibles y pre-sensibilizadas bien conocidas, que son apropiadas para la exposición por medio de contacto UV a través de una máscara de película, los precursores de plancha de impresión termo-sensibles se hicieron muy populares a finales de los años 90. Dichos materiales térmicos ofrecen la ventaja de la estabilidad frente a la luz solar y se usan especialmente en el método denominado de ordenador a placa, en el que el precursor se expone directamente, es decir sin el uso de una máscara de película. El material se expone al calor o a la luz infra-roja y el calor generado activa un proceso (físico-) químico, tal como ablación, polimerización, insolubilización mediante reticulación del polímero, solubilización inducida por calor o coagulación de partículas de un látex polimérico termo-plástico.

30 Las planchas de impresión térmicas más populares forman una imagen por medio de diferencia de solubilidad inducida por calor en un revelador alcalino entre las zonas expuestas y no expuestas del revestimiento. Típicamente, el revestimiento comprende un aglutinante oleófilo, por ejemplo, una resina fenólica, cuya tasa de disolución en el revelador bien se reduce (procesado negativo) o bien se aumenta (procesado positivo) por medio del modo de exposición de imagen. Durante el procesado, el diferencial de solubilidad conduce a la retirada de las zonas que no contienen imagen (no impresas) del revestimiento, descubriendo de este modo el soporte hidrófilo, al tiempo que las zonas de imagen (impresión) del revestimiento permanecen sobre el soporte. Los documentos EP-A 625728, 823327, 825927, 864420, 894622 y 901902 divulgan ejemplos típicos de tales planchas. Las realizaciones de procesado negativo de dichos materiales térmicos con frecuencia requieren una etapa de pre-calentamiento entre la exposición y el revelado como se describen por ejemplo en el documento EP-625.728.

40 Los precursores de plancha de procesado negativo que no requieren la etapa de pre-calentamiento pueden contener una capa de grabado de imagen que funciona por medio de coalescencia de partículas inducida por calor de una partícula polimérica termo-plástica (látex), como se describe por ejemplo en los documentos EP-A-770 494, 770 495, 770 496 y 770 497. Estas patentes divulgan un método para preparar una plancha de impresión litográfica que comprende las etapas de (1) exponer mediante imagen un elemento formador de imágenes que comprende partículas poliméricas termo-plásticas hidrófobas dispersas en un aglutinante hidrófilo y un compuesto capaz de convertir la luz en calor, (2) y revelar el elemento expuesto a modo de imagen mediante la aplicación de un agente mojador y/o tinta.

50 Algunos de estos procesos permiten la preparación de una plancha sin procesado en húmedo y, por ejemplo, están basados en la ablación de una o más capas de revestimiento. En las zonas expuestas, la superficie de la capa subyacente queda descubierta, presentando distinta afinidad por la tinta o por el agente mojador que la de la superficie del revestimiento no expuesta.

60 Otros procesos térmicos que permiten la preparación de placa sin procesado en húmedo son, por ejemplo, procesos basados en la conversión hidrófila/oleófila inducida por calor de una o más capas de revestimiento, de forma que se dé lugar a una distinta afinidad hacia la tinta o agente mojador por parte de las zonas expuestas y la superficie de revestimiento no expuesta.

El documento de EE.UU. 5.380.453 divulga una composición para retirar tinta de una máquina de impresión que comprende 50-99,75 % en peso de éster de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> de un ácido monocarboxílico C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alifático y sus mezclas, 0,25-10 % en peso de un emulsionante de aceite en agua tal como alcoholes grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> etoxilados con 7-14 grupos etoxi y preferentemente un aceite vegetal en una cantidad de hasta 15 % en peso.

El documento de EE.UU. 5.340.495 divulga una composición limpiadora de tinta para retirar tinta de las partes de una prensa de impresión que comprende 60-95 % en peso de un éster metílico de un ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>; y 5-40% en peso de un alcohol C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> etoxilado que tiene una proporción molar de óxido de etileno con respecto a alcohol de 2:1 a 8:1.

El documento de EE.UU. 4.997.588 divulga un limpiador para planchas de impresión litográficas que no contiene hidrocarburos aromáticos que consiste esencialmente en 3,0 – 35,0 % en peso de alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> etoxilados o propoxilados, de 0,5 a 7,0 % en peso de metasilicato de sodio, de 0,25 a 6,0 % en peso de un tensioactivo no iónico que se escoge entre el grupo que consiste en poli(éteres de oxi arilo) y de 52,0 % a 96,25 % en peso de agua.

El documento de EE.UU. 6.544.348 divulga una composición limpiadora que consiste en una micro-emulsión que comprende agua, un tensioactivo tal como 1-20 % en peso de monoalquil éter de polietilenglicol y un disolvente orgánico inmiscible con el agua.

Antes, durante y después de la etapa de impresión, se trata de manera general una plancha de impresión litográfica con varios líquidos para mejorar las propiedades litográficas de las zonas que tienen imagen y de las zonas que no tiene imagen. Dichos líquidos se aplican por ejemplo para mejorar las propiedades hidrófilas de las zonas que no contiene imagen y para proteger, restaurar o incluso mejorar el carácter hidrófobo de las zonas que contienen imagen. Es de mucha importancia que estos fluidos, comúnmente denominados líquidos de tratamiento de placa, no deterioren las zona que contienen imagen y/o las zonas que no contiene imagen durante y después de su aplicación. Debido a la naturaleza bivalente de dicho tratamiento, es decir mejorar tanto las zonas hidrófilas como las zonas hidrófobas – típicamente el líquido de tratamiento contiene tanto agua como disolvente(s) orgánico y de este modo es una emulsión; preferentemente una emulsión de aceite en agua (O/W).

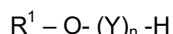
La intensidad de limpieza o la denominada “solvenia de tinta” de los líquidos limpiadores para planchas o de los limpiadores de plancha – es decir la capacidad para retirar la tinta de la plancha – se determina principalmente por medio de la composición del limpiador de plancha y de manera más específica, por medio de la concentración y/o naturaleza del disolvente orgánico. Se prefieren los disolventes de hidrocarburos aromáticos con respecto a los disolventes de hidrocarburos alifáticos, ya que exhiben una solvenia de tinta muy buena. Los disolventes de hidrocarburos aromáticos comúnmente usados son mezclas de hidrocarburos de alquilbenceno C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>. No obstante, los líquidos limpiadores que contienen dichos hidrocarburos aromáticos presentan un punto de inflamación bajo y de este modo crean un elevado riesgo de explosión del líquido limpiador, no solo en entornos sometidos a presión sino también durante el transporte. Además, normalmente los hidrocarburos de alquilbenceno C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> contienen etilbenceno que no solo es un compuesto tóxico sino que también existen sospechas de que es un compuesto cancerígeno. Por ejemplo, se puede aumentar el punto de inflamación de los disolventes de hidrocarburos aromáticos de alquilbenceno C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> mezclándolos con disolventes de hidrocarburos alifáticos que presentan un punto de inflamación más elevado. No obstante, su solvenia de tinta se reduce considerablemente y la cantidad de disolvente de dicho limpiador de plancha aumenta considerablemente, lo que resulta desfavorable desde el punto de vista de vista ambiental y económico. Para alcanzar dichos estándares de salubridad y seguridad, se han empleado con éxito ésteres de aceites vegetales y/o ésteres de aceites vegetales combinados con hidrocarburos alifáticos en la técnica anterior; no obstante, su intensidad de limpieza todavía no es tan buena como la intensidad de limpieza de los hidrocarburos aromáticos. De este modo, es necesaria una alternativa de manera urgente, líquidos de tratamiento eficaces que satisfagan los elevados estándares de salubridad y seguridad.

#### Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un líquido limpiador alternativo para planchas de impresión que presenta una elevada solvenia de tinta y que cumple con los requisitos exigentes de salubridad y seguridad.

El objeto se consigue por medio de la reivindicación 1, es decir, un método para limpiar una plancha litográfica que comprende la etapa de aplicar un líquido a la plancha que incluye

- una fase acuosa;
- una fase de disolvente que se encuentra presente en el líquido en una cantidad ≤ 40 % en peso;
- y uno o más compuesto(s) que tienen la fórmula I:



en la que

R<sup>1</sup> es un grupo metilo, etilo, propilo tal como un grupo n-propilo e isopropilo o butilo tal como un grupo t-butilo y n-butilo;

Y representa –CH<sub>2</sub>-CHR<sub>2</sub>-O con R<sup>2</sup> = hidrógeno o grupo alquilo y/o sus mezclas;

y n es un número entero ≥ 10.

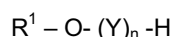
Otras características, elementos, etapas, características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a

partir de la descripción detallada de las realizaciones preferidas de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

5 El líquido de tratamiento usado en la presente invención, también denominado *líquido limpiador* o *limpiador de plancha*, es una emulsión, preferentemente una emulsión de aceite en agua, que comprende una fase acuosa y una fase de disolvente. El líquido limpiador preferentemente tiene un punto de inflamación por encima de 60 °C. La cantidad total de fase de disolvente en la emulsión es  $\leq 40$  % en peso, preferentemente  $\leq 35$  % en peso, más preferentemente  $\leq 30$  % en peso. La fase de disolvente varía entre 10 % en peso y 40 % en peso, más preferentemente entre 15 % en peso y 35 % en peso y del modo más preferido entre 20 % en peso y 30 % en peso. Preferentemente, la emulsión contiene  $\geq 60$  % en peso de agua, más preferentemente la cantidad de agua varía entre 60 % en peso y 90 % en peso, más preferentemente entre 65 % en peso y 85 % en peso, y del modo más preferido entre 70 % en peso y 80 % en peso.

15 El líquido limpiador contiene uno o más compuesto(s) que tienen la fórmula I:



en la que

20  $R^1$  es un grupo metilo, etilo, propilo tal como un grupo n-propilo e isopropilo o butilo tal como un grupo t-butilo y n-butilo;  
Y representa  $-\text{CH}_2-\text{CHR}_2-\text{O}$  con  $R^2 =$  hidrógeno o grupo alquilo y/o sus mezclas;  
y n es un número entero  $\geq 10$ .

25 Grupos alquilo apropiados son grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o butilo. Preferentemente  $n \leq 100$ , más preferentemente  $n \leq 80$  y del modo más preferido  $n \leq 60$ . Preferentemente Y es óxido de etileno (EO,  $R^2 = \text{H}$ ), óxido de propileno (PO,  $R^2 =$  metilo) o sus mezclas. La proporción molar de EO en la mezcla EO/PO es preferentemente  $\leq 0,5$  y del modo más preferido  $\leq 0,25$ . Del modo más preferido, Y es PO.

30 Preferentemente, el compuesto de fórmula I se usa en el líquido limpiador dentro del intervalo de 0,05 % en peso a 50 % en peso, más preferentemente entre 1 % en peso y 30 % en peso y del modo más preferido entre 2 % en peso y 25 % en peso.

35 La fase de disolvente contiene una mezcla de uno o más disolventes de hidrocarburos alifáticos y/o ésteres de aceites vegetales. Preferentemente, la fase de disolvente no contiene disolventes de hidrocarburos aromáticos.

40 Preferentemente, los hidrocarburos alifáticos se escogen entre hidrocarburos alifáticos  $\text{C}_7-\text{C}_{14}$ , no obstante pueden estar presentes fracciones de hidrocarburos inferiores y/o superiores tal como por ejemplo hidrocarburos alifáticos  $\text{C}_5-\text{C}_6$  y/o  $\text{C}_{15}-\text{C}_{18}$ . Pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y preferentemente tienen un punto de inflamación mayor que 60 °C. Ejemplos específicos incluyen EXXSOL D-60™, Exxsol D220/230™ y Exxsol D220/240™, disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical y SHELLSOL D60™, disponible comercialmente en Shell Chemicals.

45 Preferentemente, los ésteres de aceite vegetales son ésteres de alquilo de aceites vegetales saturados o insaturados que contienen de 8 a 22 átomos de carbono. Aceites preferidos para la esterificación incluyen por ejemplo aceite de soja, oliva, colza, girasol, semilla de algodón, palma, hueso de palma, coco y sus mezclas. Preferentemente, los ésteres de aceites vegetales o sus mezclas se encuentran presentes en una cantidad que varía entre 0-40% en peso, más preferentemente que varía entre 0-25 % en peso y del modo más preferido entre 0,05 y 15 % en peso.

50 En la realización en la que los hidrocarburos alifáticos y los ésteres de aceites vegetales se encuentran presentes en el líquido limpiador, la proporción en peso de los hidrocarburos alifáticos con respecto a los ésteres de aceites vegetales en la fase de disolvente preferentemente varía entre 5/1 y 1/5, más preferentemente entre 3/1 y 1/3. Del modo más preferido, el líquido limpiador contiene hidrocarburos alifáticos y ésteres de aceites vegetales en una proporción de 3/1. En una realización particularmente preferida, la fase de disolvente contiene únicamente hidrocarburos alifáticos.

60 El líquido limpiador puede contener además un tensioactivo(s) que proporciona estabilidad a la emulsión. El tensioactivo(s) puede ser aniónico, catiónico o no iónico y puede estar presente en la fase acuosa, en la fase de disolvente o en ambas fases de la emulsión. También puede estar presente en la interfase entre ambas fases. Los tensioactivos no iónicos tales como alquil(poli)glucósido proporcionan una estabilidad a la emulsión a nivel muy bajo. Se usan preferentemente dentro del intervalo de 0-10% en peso, más preferentemente dentro del intervalo de 0-5 % en peso y del modo más preferido dentro del intervalo de 0,5 % en peso a 1,6 % en peso. Ejemplos apropiados de alquil (poli)glucósidos que se encuentran disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, los productos GLUCOPON™ disponibles en Cognis tal como por ejemplo Glucocon 425 HH™, Glucocon 600 EC™, Glucocon 600

CSUP™, Glucopon 625 UP™ y Glucopon 625 EC™. La solicitud de patente EP 07110156.2 no publicada aporta más detalles sobre alquil(poli)glucósidos.

5 Como se conocen en la técnica, otros aditivos apropiados pueden estar presentes en el líquido limpiador – en la fase de disolvente y/o en la fase acuosa – e incluyen por ejemplo hidrofiliadores tales como sorbitol o glicerol, agentes de quelación, compuestos que comprenden al menos un grupo ácido tal como por ejemplo ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido glucónico, ácido glucólico o ácido polivinilfosfónico, tampones, agentes para ajustar el pH y ácidos minerales o bases, inhibidores de la corrosión, agentes anti-espumantes, otros tensioactivos, agentes des-sensibilizadores tales como sales de nitrato y/o polímeros solubles en agua con una excelente capacidad de formación de película tales como poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, agentes protectores, ésteres de ácido graso tales como alquilésteres de ácidos grasos, tintes, colorantes, aromatizantes, anti-oxidantes, conservantes tales como fenol y sus derivados, agentes espesantes tales como goma xantán, gelatina, goma arábiga, varios almidones, carbohidratos o derivados de celulosa tales como carboximetil celulosa, metil o etil celulosa, hemicelulosa, hidroxietil celulosa.

10 El líquido limpiador usado en el método de la presente invención se aplica a una plancha de impresión; se puede aplicar antes, después y/o durante la etapa de impresión. De manera general, el líquido limpiador se usa para retirar la tinta y los residuos de la plancha, con el fin de des-sensibilizar las zonas que no contienen imagen y para restaurar las propiedades hidrófilas de las zonas que no contiene imagen, que con el tiempo se pueden volver menos aptas para repeler la tinta y pueden tender a retener algo de tinta – fenómeno conocido en la técnica como espumado. Un limpiador de plancha eficaz retira, tinta, suciedad, manchas de oxidación, tiznaduras y/o otras imperfecciones sin provocar arañazos o ablación sobre la plancha. El líquido también se puede usar para retirar de la plancha las manchas formadas durante cualquier etapa de preparación durante la impresión.

15 Los líquidos de tratamiento se pueden aplicar por ejemplo frotando la plancha de impresión con, por ejemplo, un trapo de algodón o esponja mojada con el líquido de tratamiento antes y/o después de montar la plancha sobre la prensa y también durante y/o después del funcionamiento de la prensa. De manera opcional, el trapo de algodón o la esponja se pueden humedecer con la solución mojadora antes y/o después de que sean mojados con el líquido de tratamiento. El frotado se puede combinar con restregado mecánico, por ejemplo, usando un cepillo (rotatorio). De manera alternativa, el líquido de tratamiento se puede aplicar por medio de pulverización, inmersión o revestimiento sobre la plancha de impresión. Se pueden emplear varias técnicas de revestimiento, tales como revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización o revestimiento “en el aire” (durante la impresión), revestimiento por rendijas, revestimiento por rodillos inversos o revestimiento electro-químico; los más preferidos son revestimiento por inmersión y por pulverización.

20 La plancha de impresión litográfica usada en la presente invención comprende un soporte que presenta una superficie hidrófila o que se proporciona con una superficie hidrófila. El soporte puede ser un material de tipo lámina tal como una plancha o puede ser un elemento cilíndrico tal como una manga que se puede enrollar alrededor de un cilindro de impresión o de una prensa de impresión. Preferentemente, el soporte es un soporte metálico tal como aluminio o acero inoxidable. El soporte también puede ser un laminado que comprende una hoja de aluminio y una capa de plástico, por ejemplo, una película de poliéster.

25 Un soporte litográfico particularmente preferido es un soporte de aluminio granulado electroquímicamente y anodizado. Normalmente, el soporte de aluminio tiene un espesor de aproximadamente 0,1-0,6 mm. No obstante, este espesor se puede modificar de manera apropiada dependiendo del tamaño de la plancha de impresión usada y/o del tamaño de los montadores de plancha sobre los que se encuentran expuestos los precursores de plancha de impresión. Preferentemente, el aluminio se somete a granulado por medio de granulado electroquímico, y se anodiza por medio de técnicas de anodizado que emplean ácido fosfórico o una mezcla de ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Los métodos tanto de granulado como de anodizado de aluminio son muy bien conocidos en la técnica.

30 Mediante el granulado (o corrugación) del soporte de aluminio, se mejoran tanto la adhesión de la imagen de impresión como las características de humectación de las zonas que no contienen imagen. Variando el tipo y la concentración del electrolito y el voltaje aplicado en la etapa de granulado, se pueden obtener distintos tipos de grano. Con frecuencia, la rugosidad superficial se expresa como rugosidad Ra de línea central y media aritmética (ISO 4287/1 o DIN 4762) y puede variar entre 0,05 y 1,5  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, el sustrato de aluminio de la presente invención presenta un valor de Ra por debajo de 0,45  $\mu\text{m}$ , más preferentemente menor que 0,40  $\mu\text{m}$  y del modo más preferido menor que 0,30  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, el límite inferior del valor de Ra es de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ . El documento EP 1 356 926 divulga más detalles referidos a los valores de Ra de la superficie del soporte de aluminio granulado y anodizado.

35 Mediante el anodizado del soporte de aluminio, se mejoran la resistencia a la abrasión y la naturaleza hidrófila. La micro-estructura así como también el espesor de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se determinan por medio de la etapa de anodizado, variando el peso anódico ( $\text{g/m}^2$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado sobre la superficie del aluminio) entre 1 y 8  $\text{g/m}^2$ . Preferentemente, el peso anódico es  $\geq 3 \text{ g/m}^2$ , más preferentemente  $\geq 3,5 \text{ g/m}^2$  y del modo más preferido  $\geq 4,0 \text{ g/m}^2$ .

40 Una proporción óptima entre el diámetro de poro de la superficie del soporte de aluminio y el tamaño medio de

partícula de las partículas termo-plásticas hidrófobas que se puede proporcionar puede mejorar la vida de la plancha de impresión y puede mejorar el comportamiento de entonación de las impresiones. Esta proporción del diámetro de poro de la superficie del soporte de aluminio con respecto al tamaño medio de partícula de las partículas termo-plásticas que pueden estar presentes en la capa de grabado de la imagen del revestimiento, preferentemente varía de 0,05:1 a 1,0:1, más preferentemente de 0,10:1 a 0,80:1 y del modo más preferido de 0,15:1 a 0,65:1.

El soporte de aluminio granulado y anodizado puede someterse al denominado tratamiento pos-anódico para mejorar las propiedades hidrófilas de su superficie. Por ejemplo, el soporte de aluminio se puede someter a tratamiento con silicato para tratar su superficie con una disolución de silicato de sodio a temperatura elevada de, por ejemplo, 95 °C. De manera alternativa, se puede aplicar un tratamiento de fosfato que implica tratar la superficie de óxido de aluminio con una disolución de fosfato que además puede contener un fluoruro inorgánico. Además la superficie de óxido de aluminio se puede lavar con una disolución de ácido cítrico o de citrato. Este tratamiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 30 a 50 °C. Otro tratamiento interesante implica lavar la superficie de óxido de aluminio con una disolución de bicarbonato. Incluso, la superficie de óxido de aluminio se puede tratar con poli(ácido vinilfosfónico), poli(ácido vinilmetilfosfónico), ésteres de ácido fosfórico de poli(alcohol vinílico), poli(ácido vinilsulfónico), poli(ácido vinilbencenosulfónico), ésteres de ácido sulfúrico de poli(alcohol vinílico) y acetales de poli(alcoholes vinílicos) formados por medio de la reacción con un aldehído alifático sulfonado.

Se puede llevar a cabo otro tratamiento pos-anódico útil con una disolución de poli(ácido acrílico) o polímero que comprende al menos 30 % molar de unidades monoméricas de ácido acrílico, por ejemplo GLASCOL E15, un poli(ácido acrílico), disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals.

El soporte también puede ser un soporte flexible, que puede estar provisto de una capa hidrófila, en la sucesivo denominada "capa base". El soporte flexible es, por ejemplo, papel, una película de plástico o aluminio. Ejemplos preferidos de película de plástico son película de poli(tereftalato de etileno), película de poli(naftalato de etileno), película de acetato de celulosa, película de poliestireno, película de policarbonato, etc. El soporte de película de plástico puede ser opaco o transparente.

Preferentemente, la capa de base es una capa hidrófila reticulada que se obtiene a partir de un aglutinante hidrófilo reticulado con un agente de endurecimiento tal como formaldehído, glioxal, poli-isocianato o un ortosilicato de tetraalquilo hidrolizado. El último es particularmente preferido. El espesor de la capa de base hidrófila puede variar dentro del intervalo de 0,2 a 25 µm y es preferentemente de 1 a 10 µm. Por ejemplo, el documento EP-A 1 025 992 ofrece más detalles de las realizaciones preferidas de la capa de base.

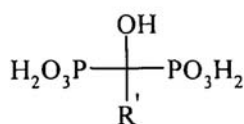
La plancha de impresión litográfica de la presente invención se obtiene por medio de exposición y de manera opcional revelado de un precursor de plancha de impresión que comprende un revestimiento sensible al calor y/o la luz sobre un soporte hidrófilo. El precursor puede ser un procesado negativo o positivo, es decir, puede formar zonas que aceptan la tinta en zonas expuestas y no expuestas, respectivamente. A continuación, se divulga con más detalle ejemplos apropiados de revestimientos sensibles al calor y a la luz.

#### Precursores de planchas de impresión sensibles al calor

El mecanismo de formación de imágenes de los precursores térmicos de planchas de impresión se puede activar por medio de exposición al calor, por ejemplo, por medio de una cabeza térmica, o mediante la absorción de luz de uno o más compuestos en el revestimiento que sean capaces de convertir luz, más preferentemente luz infra-roja, en calor.

Un primer ejemplo apropiado de precursor térmico de plancha de impresión es un precursor basado en la coalescencia inducida por calor de partículas poliméricas termoplásticas hidrófobas que se dispersan preferentemente en un aglutinante hidrófilo, como se describe por ejemplo en los documentos EP 770 494, EP 770 495, EP 770 497, EP 773 112, EP 774 364, EP 849 090, EP 1 614 538, EP 1 614 539, EP 1 614 540, EP 1 777 067, EP 1 767 349, WO 2006/037716, WO 2006/133741 y WO 2007/045515.

Preferentemente, dicha capa de grabación de imágenes comprende un compuesto orgánico, que se caracteriza porque dicho compuesto orgánico comprende al menos un grupo de ácido fosfónico o al menos un grupo de ácido fosfórico o una de sus sales, como se describe en el documento WO 2007/045515. En una realización particularmente preferida, la capa de grabación de imágenes comprende un compuesto orgánico representado por medio de la fórmula II:



Formula II

o una de sus sales en la que R' representa de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo heterocíclico o cíclico, ramificado, lineal opcionalmente sustituido, o un grupo (hetero)arilo o arilo opcionalmente sustituido.

5 Los compuestos de acuerdo con la Fórmula II pueden estar presentes en la capa de grabación de imágenes en una cantidad de entre 0,05 y 15 % en peso, preferentemente entre 0,5 y 10 % en peso, más preferentemente entre 1 y 5 % en peso, con relación al peso total de los ingredientes de la capa de grabación de imágenes.

10 En una segunda realización apropiada, el precursor térmico de plancha de impresión comprende un revestimiento que comprende un homo- o co-polímero de diazosulfonato de arilo que es hidrófilo y soluble en el líquido de procesado, antes de la exposición al calor o la luz UV y su conversión en hidrófobo y menos soluble después de la citada exposición.

15 Ejemplos preferidos de tales polímeros de diazosulfonato de arilo son los compuestos que se pueden preparar por medio de homo- o co-polimerización de monómeros de diazosulfonato de arilo con otros monómeros de diazosulfonato de arilo y/o con los monómeros de vinilo tales como ácido (met)acrílico o sus ésteres, (met)acrilamida, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, etc. Los documentos EP-A 339393, EP-A 507008 y EP-A 771645 divulgan monómeros apropiados de diazosulfonato de arilo y los documentos EP 507.008, EP 960.729, EP 960.730 y EP 1.267.211 divulgan polímeros apropiados de diazosulfonato de arilo.

20 Otro precursor térmico de plancha de impresión apropiado es el procesado positivo y se basa en la solubilización inducida por calor de una resina oleófila. Preferentemente, la resina oleófila es un polímero que es soluble en un revelador acuoso, más preferentemente una disolución de revelado alcalina acuosa con un pH entre 7,5 y 14. Los polímeros preferidos son resinas fenólicas, por ejemplo novolac, resoles, poli(fenoles de vinilo) y polímeros con sustitución carboxi. Ejemplos típicos de estos polímeros se divulgan en los documentos DE-A-4007428, DE-A-4027301 y DE-A-4445820. Preferentemente, la cantidad de resina fenólica presente en la primera capa es al menos de 50 % en peso, preferentemente de al menos 80 % en peso, con respecto al peso total de todos los componentes presentes en la primera capa.

25 En una realización preferida, preferentemente la resina es una resina fenólica en la que el grupo fenilo o el grupo hidroxilo se encuentra modificado químicamente con un sustituyente orgánico. Las resinas fenólicas que se encuentran modificadas químicamente con un sustituyente orgánico pueden exhibir una mayor resistencia química frente a los productos químicos de impresión tales como disoluciones mojadoras o líquidos de tratamiento de planchas tales como limpiadores de plancha. Ejemplos de tales resinas fenólicas modificadas químicamente se divulgan en los documentos EP-A 0 934 822, EP-A 1 072 432, EE.UU. 5. 641.608, EP-A 0 982 123, WO 99/01795, EP-A 02 102 446, EP-A 02 102 444, EP-A 01 102 445, EP-A 02 102 443, EP-A 03 102 522. Se prefieren las resinas modificadas se divulgan en el documento EP-A 02 012 446, especialmente aquellas resinas en las que el grupo fenilo de dicha resina fenólica se encuentra sustituido por un grupo que presenta la estructura de  $-N=N-Q$ , en la que el grupo  $-N=N-$  se encuentra unido covalentemente a un átomo de carbono del grupo fenilo y en la que Q es un grupo aromático.

30 En la última realización, el revestimiento puede comprender una segunda capa que comprende un polímero o copolímero (es decir (co)polímero) que comprende al menos una unidad monomérica que comprende al menos un grupo sulfonamida. Esta capa se encuentra localizada entre la capa descrita anteriormente que comprende la resina oleófila y el soporte hidrófilo. En lo sucesivo, "el (co)polímero que comprende al menos una unidad monomérica que comprende al menos un grupo sulfonamida" también es denominado "(co)polímero de sulfonamida". Preferentemente, el (co)polímero de sulfonamida es soluble en álcalis. Preferentemente, el grupo sulfonamida está representado por medio de  $-NR-SO_2-$ ,  $-SO_2-NR-$  o  $-SO_2NRR'$  en la que R y R' representan cada uno de forma independiente hidrógeno o un sustituyente orgánico.

35 Preferentemente, los (co)polímeros de sulfonamida son compuestos de alto peso molecular preparados por medio de homopolimerización de unidades monoméricas que contienen al menos un grupo sulfonamida o por medio de copolimerización de tales unidades monoméricas y otras unidades monoméricas polimerizables.

40 Ejemplos de unidades monoméricas que contiene al menos un grupo sulfonamida incluyen unidades monoméricas que además contienen al menos un enlace insaturado polimerizable tal como un grupo acrililoilo, alilo o viniloxi. Ejemplos apropiados se divulgan en los documentos de EE.UU. 5.141.838, EP 1545878, EP 909.657, EP 0 894 622 y EP 1.120.246.

45 Ejemplos de unidades monoméricas co-polimerizables con las unidades monoméricas que contienen al menos un grupo sulfonamida incluyen unidades monoméricas como las que se divulgan en los documentos EP 1.262.318, EP 1.275.498, EP 909.657, EP 1.120.246, EP 0 894 622 y EP 1.400.351.

50 Ejemplos apropiados de (co)polímeros de sulfonamida y/o su método de preparación se divulgan en los documentos EP-A 933.682, EP-A 982 123, EP-A 1 072 432, WO 99/63407 y EP 1.400.351. El documento EP 1 604 818 divulga

un ejemplo altamente preferido de (co)polímero de sulfonamida (véase la fórmula general (IV) en el párrafo [0029] del documento EP 1 604 818).

5 La capa que comprende (co)polímero de sulfonamida puede comprender además aglutinantes hidrófobos adicionales tales como una resina fenólica (por ejemplo, novolac, resoles o poli(fenoles de vinilo)), una resina fenólica modificada químicamente o un polímero que contiene un grupo carboxilo, un grupo nitrilo o un grupo maleimida.

10 El comportamiento de disolución del revestimiento de la última realización del revelador se puede ajustar de forma precisa por medio componentes opcionales de regulación de la solubilidad. Más particularmente, se pueden usar aceleradores de revelado e inhibidores de revelado. En la realización en la que el revestimiento comprende más que una capa, estos ingredientes se pueden añadir a la primera capa, a la segunda capa y/o a otra capa opcional del revestimiento.

15 Los aceleradores de revelado son compuestos que actúan como promotores de la disolución ya que son capaces de aumentar la velocidad de disolución del revestimiento. Por ejemplo, se pueden usar anhídridos de ácido cíclico, fenoles o ácidos orgánicos con el fin de mejorar la capacidad de revelado acuoso. Ejemplos del anhídrido de ácido cíclico incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 3,6-endoxi-4-tetrahidro-ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico, anhídrido cloromaleico, anhídrido alfa-fenilmaleico, anhídrido succínico y anhídrido piromelítico, como se describe en la patente de EE.UU. 4.115.128. Ejemplos de fenoles incluyen bisfenol A, p-nitrofenol, p-etoxifenol, 2,4,4'-trihidroxibenzofenona, 2,3,4-trihidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 4,4',4''-trihidroxitriifenilmetano y 4,4',3'',4''-tetrahidroxibenzofenona, 4,4',3'',4''-tetrahidroxibenzofenona y similares. Ejemplos de ácidos orgánicos incluyen ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos alquilsulfúricos, ácidos fosfónicos, fosfatos y ácidos carboxílicos, como se divulgan, por ejemplo, en los documentos JP-A Nos. 60-88.94 y 2-96.755. Ejemplos específicos de estos ácidos orgánicos incluyen ácido p-toluensulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido etilsulfúrico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfínico, fosfato de fenilo, fosfato de difenilo, ácido benzoico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido p-toluico, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, ácido 3,4,5-trimetoxibenzoico, ácido 3,4,5-trimetoxicinnámico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido erúrico, ácido láurico, ácido n-undecanoico y ácido ascórbico. Preferentemente, la cantidad de anhídrido de ácido cíclico, fenol o ácido orgánico presente en el revestimiento está dentro del intervalo de 0,05 a 20 % en peso, con respecto al revestimiento total. Los aceleradores de revelado poliméricos tales como las resinas de formaldehído fenólicas que comprenden al menos 70 % en moles de meta-cresol como unidades monoméricas recurrentes también constituyen aceleradores de revelado apropiados.

35 En una realización preferida, el revestimiento también contiene medios de resistencia al revelado, también denominados inhibidores de revelado, es decir, un o más ingredientes que son capaces de retrasar la disolución de las zonas no expuestas durante el procesado. Preferentemente, el efecto inhibitor de la disolución se invierte por medio de calentamiento, de manera que la disolución de las zonas expuestas no se retrasa considerablemente y, de este modo, se puede obtener un diferencial de disolución grande entre las zonas expuestas y las no expuestas. Se piensa que los compuestos divulgados por ejemplo en el documento EP-A 823 327 y en el documento WO 97/39894 actúan como inhibidores de la disolución debido a la interacción, por ejemplo, por medio de la formación de puente de hidrógeno, con la resina(s) soluble en álcalis del revestimiento. Típicamente los inhibidores de este tipo comprenden al menos un grupo formador de puente de hidrógeno tal como átomos de nitrógeno, grupos de onio, grupos carbonilo (-CO-), sulfinilo (-SO-), o sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-) y un resto hidrófobo de gran tamaño tal como uno o más anillos aromáticos. Algunos de los compuestos mencionados anteriormente también pueden actuar como inhibidores de disolución, por ejemplo, colorantes infra-rojos tales como cianinas y colorantes de contraste tales como colorantes de triarilmetano cuaternizado.

50 Otros inhibidores apropiados mejoran la resistencia al revelado ya que retrasan la penetración del revelador alcalino acuoso en el interior del revestimiento. Tales compuestos pueden estar presentes en la primera capa y/o, si se encuentran presentes, en la segunda capa, tal y como se divulga en el documento EP-A 950 518, y/o en una capa de barrera de revelado sobre la parte superior de dicha capa, como se describe por ejemplo en los documentos EP-A 864 420, EP-A 950 517, WO 99/21725 y WO 01/45958. En la última realización, la solubilidad de la capa de barrera del revelador o la penetrabilidad de la capa de barrera del revelador se puede incrementar por medio de la exposición a calor o a luz infra-roja.

Ejemplos preferidos de inhibidores que retrasan la penetración del revelador alcalino acuoso en el interior del revestimiento incluyen los siguientes:

- 60 (a) Un material polimérico que es insoluble o impenetrable por parte del revelador, por ejemplo, un polímero o co-polímero hidrófobo o que repele el agua, tal como polímeros acrílicos, poliestireno, co-polímeros acrílicos-estireno, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos, resinas nitrocelulósicas y resinas epoxi; o polímeros que comprenden siloxano (siliconas) y/o unidades de perfluoroalquilo.
- 65 (b) Compuestos bi-funcionales tales como tensioactivos que comprenden un grupo polar y un grupo hidrófobo tal como un grupo de hidrocarburo de cadena larga, un poli- u oligosiloxano y/o un grupo de hidrocarburo perfluorado. Un ejemplo típico es Megafac F-177, un tensioactivo perfluorado disponible en



Dainippon Ink & Chemicals Inc. La cantidad apropiada de tales compuestos se encuentra entre 10 y 100 mg/m<sup>2</sup>, más preferentemente entre 50 y 90 mg/cm<sup>2</sup>.

(c) Copolímeros de bloques bi-funcionales que comprenden un bloque polar tal como un poli- u oligo(óxido de alquileo) y un bloque hidrófobo tal como un grupo de hidrocarburo de cadena larga, un poli- u organosiloxano y/o un grupo de hidrocarburo perfluorado. La cantidad apropiada de tales compuestos se encuentra entre 0,5 y 25 mg/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 0,5 y 15 mg/m<sup>2</sup> y del modo más preferido entre 0,5 y 10 mg/m<sup>2</sup>. El copolímero apropiado comprende aproximadamente de 15 a 25 unidades de siloxano y de 50 a 70 grupos de óxido de alquileo. Ejemplos preferidos incluyen co-polímeros que comprenden fenilmetilsiloxano y/o dimetilsiloxano así como también óxido de etileno y/o óxido de propileno, tal como Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 o Silikophen P50/X, todos ellos disponibles comercialmente en Tego Chemie, Essen, Alemania. Dicho poli- u oligosiloxano puede ser un polímero o co-polímero, lineal, cíclico o reticulado complejo. La expresión compuesto de polisiloxano incluye cualquiera compuesto que contenga más de un grupo siloxano -Si(R, R')-O-, en el que R y R' son grupos alquilo o arilo opcionalmente sustituidos. Siloxanos preferidos son fenilalquilsiloxanos y dialquilsiloxanos. El número de grupos siloxano en el polímero u oligómero es de al menos 2, preferentemente de al menos 10, más preferentemente de al menos 20. Puede ser menor que 100, preferentemente menor que 60.

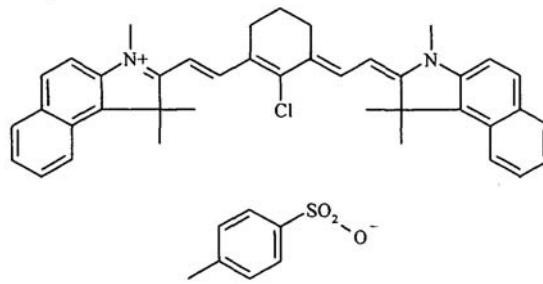
Se piensa que durante el revestimiento y el secado, el inhibidor anteriormente mencionado de tipo (b) y (c) tiende a posicionarse en sí mismo, debido a su estructura bi-funcional, en la superficie que existe entre el revestimiento y el aire y de este modo forma una capa superior separada incluso cuando se aplica como ingrediente de la disolución de revestimiento de la primera y/o de la segunda capa opcional. De manera simultánea, los tensioactivos también pueden actuar como agente de dispersión que mejora la calidad del revestimiento. La capa superior separada formada de este modo tiende a ser capaz de actuar como la capa de barrera anteriormente mencionada que retrasa la penetración del revelador en el interior del revestimiento.

De manera alternativa, el inhibidor de tipo (a) a (c) se puede aplicar en una disolución por separado, se puede revestir sobre la primera capa, la segunda capa y/o sobre las otras capas del revestimiento. En esa realización, puede resultar ventajoso usar un disolvente en la disolución por separado que no sea capaz de disolver los ingredientes presentes en las otras capas, de manera que se obtenga una fase altamente concentrada, que repele el agua o hidrófoba, en la parte superior del revestimiento, que sea capaz de actuar como la capa de barrera de revelado anteriormente mencionada.

Además, la primera o la segunda capa opcional y/o la otra capa pueden comprender polímeros que además mejoren la duración de procesado y/o la resistencia química de la plancha. Sus ejemplos son polímeros que comprenden grupos colgantes imido (-CO-NR-CO-), en los que R es hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido, tal como los polímeros divulgados en los documentos EP-A 894 622, EP-A 901 902, EP-A 933 682 y WO 99/63407.

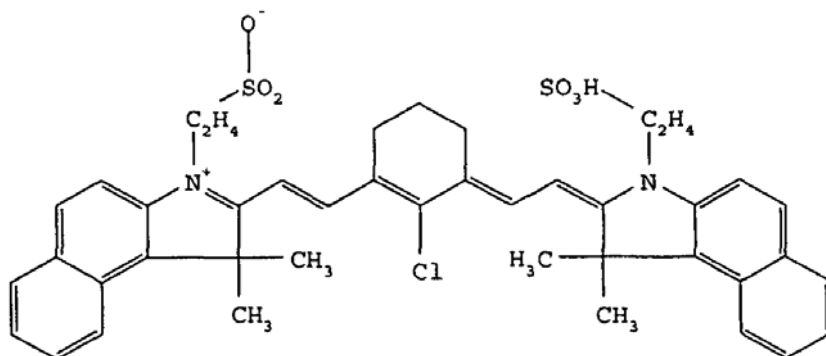
Preferentemente, el revestimiento de los precursores de plancha de impresión sensibles al calor descritos anteriormente también contiene un colorante o pigmento que absorbe la luz infra-roja que, en la realización en la que el revestimiento comprende más que una capa, puede estar presente en la primera capa, y/o en la segunda capa, y/o en otra capa opcional. Colorantes que absorben IR preferidos son colorantes de cianina, colorantes de merocianina, colorantes de indoanilina, colorantes de oxonol, colorantes de pirilio y colorantes de escuarilio. Ejemplos de colorantes IR preferidos se divulgan, por ejemplo, en los documentos EP-A 823327, 978376, 1029667, 1053868, 1093934; WO 97/39384 y 00/29214.

Compuestos preferidos son los siguientes colorantes de cianina:



IR-1

50



IR - 2

Preferentemente, la concentración del colorante IR en el revestimiento están entre 0,25 y 15,0 % en peso, más preferentemente entre 0,5 y 10,0 % en peso, de modo más preferido entre 1,0 y 7,5 % en peso, en relación con el todo el revestimiento.

El revestimiento puede comprender además uno o más colorante(s) tal como colorantes o pigmentos que proporcionan un color visible del revestimiento y que permanecen en el revestimiento en las zonas que tienen imagen, que no son retirados durante la etapa de procesado. De este modo, se forma una imagen visible y se hace posible el examen de la imagen litográfica sobre la plancha de impresión revelada. Tales colorantes se denominan, con frecuencia, colorantes de contraste o colorantes indicadores. Preferentemente, el colorante presenta un color azul y un máximo de absorción dentro del intervalo de longitud de onda entre 600 y 750 nm. Ejemplos típicos de tales colorantes de contraste son los colorantes con sustitución amino o tri- o diarilmetano, por ejemplo violeta cristal, violeta de metilo, azul victoria puro, flexoblau 630, basonyblau 640, auramina y verde malaquita. También son colorantes de contraste apropiados los que se divulgan en profundidad en el documento EP-A 400.706. También se pueden usar como colorantes aquellos que, combinados con aditivos específicos, únicamente colorean ligeramente el revestimiento pero que lo colorean intensamente tras exposición, como se divulga por ejemplo en el documento WO 2006/005688.

El precursor de plancha sensible al calor puede ser expuesto en forma de imagen directamente con calor, por ejemplo, por medio de una cabeza térmica, o indirectamente por medio de luz infra-roja, preferentemente de luz infra-rojo próximo. Preferentemente, la luz infra-roja se convierte en calor por medio de un compuesto absorbedor de luz IR como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, el precursor de plancha de impresión litográfica sensible al calor no es sensible a la luz visible, es decir, no se induce efecto considerable alguno sobre la velocidad de disolución del revestimiento en el revelador por medio de la exposición a luz visible. Del modo más preferido, el revestimiento no es sensible a la luz solar ambiental.

El precursor de plancha de impresión también puede exponerse a luz infra-roja por medio de por ejemplo LEDs o de un láser. Del modo más preferido, la luz usada para la exposición es un láser que emite cerca de la luz de infra-rojo próximo que tiene una longitud de onda dentro del intervalo de aproximadamente 750 a aproximadamente 1500 nm, más preferentemente de 750 a 1100 nm, tal como un diodo de láser de semi-conductor, un láser Nd:YAG o un láser de Nd:YLF. La energía requerida del láser depende de la sensibilidad del precursor de plancha, el tiempo de secado de píxel del haz de láser, que se determina por medio del diámetro de spot (valor típico de los montadores de plancha modernos a  $1/e^2$  de intensidad máxima: 5-25  $\mu\text{m}$ ), la velocidad de barrido y la resolución del aparato de exposición (es decir, el número de píxeles referenciables por unidad de distancia lineal, con frecuencia expresado en puntos por cada pulgada o dpi; valor típico: 1000-4000 dpi).

Comúnmente se usan dos tipos de aparatos de exposición a láser: montadores de plancha de tambor externo (XTD) e interno (ITD). Típicamente, los montadores de plancha ITD para planchas térmicas se caracterizan por una velocidad de barrido muy elevada de hasta 500 m/s y puede requerir una energía de láser de varios vatios. Los montadores de plancha XTD para planchas térmicas tienen una energía de láser típica de aproximadamente 200 mW a aproximadamente 1 W, operado a una baja velocidad de barrido, por ejemplo de 0,1 a 10 m/s. Para el método de la presente invención, un montador de plancha XTD equipado con uno o más diodos de láser que emiten en un intervalo de longitud de onda de 750 a 850 nm constituye una realización especialmente preferida.

Se pueden usar montadores de plancha conocidos como aparatos de exposición fuera de la prensa, que ofrecen el beneficio de un reducido tiempo de fuera de operación por avería de la prensa. También se pueden usar configuraciones de montador de plancha XTD para la exposición fuera de la prensa, que ofrecen el beneficio del

registro inmediato en la prensa de multi-color. Los documentos de EE.UU. 5.174.205 y EE.UU. 5.163.368 divulgan más detalles técnicos de los aparatos de exposición sobre la prensa.

5 Tras la exposición, el precursor se puede revelar por medio de un líquido de procesado apropiado, tal como una disolución alcalina acuosa, en la que se retiran las zonas del revestimiento que no contienen imagen; la etapa de revelado se puede combinar con el restregado mecánico, por ejemplo, por medio del uso de un cepillo rotatorio. Durante el revelado, también se retira cualquier capa protectora soluble en agua que se encuentre presente. Los  
10 precursores de plancha de impresión sensibles al calor basados en coalescencia del látex también se pueden revelar usando disoluciones de impresión acuosas o de agua natural, por ejemplo una disolución de engomado como la que se divulga en el documento EP 1.342.568. De manera alternativa, dichos precursores de plancha de impresión, tras la exposición, se pueden montar directamente sobre la prensa de impresión y se pueden revelar en la prensa por medio del suministro de tinta y/o de un agente mojadador al precursor.

15 Por ejemplo, los documentos EP 1614538, EP 1614539, EP 1614540 y WO/2004071767 aportan más detalles relacionados con la etapa de revelado.

#### Precursores de planchas de impresión sensibles a la luz

20 Además de los materiales térmicos anteriores, también se pueden usar revestimientos sensibles a la luz. Ejemplos típicos de tales planchas son las planchas "PS" sensibles a la luz UV y las denominadas planchas de foto-polímero que contienen una composición foto-polimerizable que endurece tras la exposición a la luz.

25 En una realización particular de la presente invención, se usa un precursor de plancha "PS" sensible a luz UV convencional. Ejemplos apropiados de tales precursores de plancha, que son sensibles dentro del intervalo de 300-450 nm (UV próximo y luz azul), se divulgan en el documento EP 1.029.668 A2. Típicamente se usan composiciones de procesado positivo y negativo en los precursores de planchas "PS".

30 Preferentemente, la capa de formación de imágenes de procesado positivo comprende un compuesto de o-naftoquinonadiazida (NQD) y una resina soluble en álcali. Particularmente preferidos son los ésteres de ácido o-naftoquinona-diazidosulfónico o ésteres de ácido o-naftoquinonadiazidocarboxílico de varios compuestos de hidroxilo y amidas de ácido o-naftoquinona-diazidosulfónico o amidas de ácido o-naftoquinona-diazidocarboxílico de varios compuestos de amina aromáticos. Se pueden usar dos variantes de sistemas NQD: sistemas de un componente y sistemas de dos componentes. Se han divulgado ampliamente planchas de impresión sensibles a la luz en la técnica anterior, por ejemplo en el documento de EE.UU. 3.635.709, el documento J.P. KOKAI Nº. 55-76346, J.P. KOKAI Nº. Sho 50-117503, J.P. KOKAI Nº. Sho 50-113305, EE.UU. 3.859.099; EE.UU. 3.759.711; GB-A 739654, EE.UU. 4.266.001 y J.P. KOKAI Nº. 55-57841.

40 La capa de procesado negativo de plancha "PS" preferentemente comprende una sal de diazonio, una resina de diazonio o una homo- o co-polímero de diazosulfonato de arilo. Ejemplos apropiados de sales de diazonio de bajo peso molecular incluyen: cloruro de bencidin tetrazonio, cloruro de 3,3'-dimetilbencidin tetrazonio, cloruro de 3,3'-dimetoxibencidin tetrazonio, cloruro de 4,4'-diaminodifenilamino tetrazonio, sulfato de 3,3'-dietilbencidin tetrazonio, sulfato de 4-aminodifenilamino diazonio, cloruro de 4-aminofenilamino diazonio, sulfato de 4-piperidino anilina diazonio, sulfato de 4-dietilamino anilina diazonio y productos de condensación oligoméricos de diazodifenilamina y formaldehído. Ejemplos de resinas diazo incluyen los productos de condensación de una sal de diazonio aromática  
45 como sustancia sensible a la luz. Tales productos de condensación se divulgan, por ejemplo, en el documento DE-P-1.214.086. Preferentemente, la capa sensible a la luz o al calor también contiene un aglutinante, por ejemplo un poli(alcohol vinílico).

50 Tras la exposición, las resinas de diazo o las sales de diazonio se transforman de solubles en agua a insolubles en agua (debido a la destrucción de los grupos de diazonio) y de manera adicional los productos de fotólisis del diazo pueden aumentar la cantidad de reticulación del aglutinante polimérico o de la resina diazo, transformando de forma selectiva el revestimiento, con un patrón de imagen, de soluble en agua a insoluble en agua. Las zonas no expuestas permanecen sin cambios, es decir, solubles en agua.

55 Dichos precursores de plancha de impresión se pueden revelar usando la disolución alcalina acuosa mencionada anteriormente.

60 En una segunda realización apropiada, el precursor de plancha de impresión sensible a la luz está basado en una reacción de foto-polimerización y contiene un revestimiento que comprende una composición foto-curable que comprende un iniciador de radicales libres (como se divulga por ejemplo en el documento de EE.UU. 5.955.238; EE.UU. 6.037.098; EE.UU. 5.629.354; EE.UU. 6.232.038; EE.UU. 6.218.076; EE.UU. 5.955.238; EE.UU. 6.037.098; EE.UU. 6.010.824; EE.UU. 5.629.354; DE 1.470.154; EP 024.629; EP 107.792; EE.UU. 4.410.621; EP 215.453; DE 3.122.312 y EP A 1.091.247) un compuesto polimerizable (como se divulga en EP 1.161.4541, EP 1349006, WO 2005/109103 y las solicitudes de patente europeas no publicadas EP 5.111.012.0, EP 5.111.025.2, EP 5110918.9 y EP 5.110.961.9) y un aglutinante polimérico (como se divulga por ejemplo en EE.UU. 2004/0260050, EE.UU. 2005/0003285; EE.UU. 2005/0123853; EP 1.369.232; EP 1.369.231; EP 1.341.040; EE.UU. 2003/0124460, EP 1

241 002, EP 1 288 720, EE.UU. 6.027.857, EE.UU. 6.171.735; EE.UU. 6.420.089; EP 152.819; EP 1.043.627; EE.UU. 6.899.994; EE.UU. 2004/0260050; EE.UU. 2005/0003285; EE.UU. 2005/0170286; EE.UU. 2005/0123853; EE.UU. 2005/0260050; EE.UU. 2005/0003285; EE.UU. 2004/0260050; EE.UU. 2005/0003285; EE.UU. 0123853 y EE.UU. 222005/0123853). De manera opcional, se pueden añadir otros ingredientes tales como sensibilizadores, con-iniciadores, compuestos promotores de adhesión, colorantes, tensioactivos y/o agentes de impresión. Estos precursores de planchas de impresión se pueden sensibilizar con luz azul, verde o roja (es decir un intervalo de longitud de onda entre 450 y 750 nm), con luz violeta (es decir, un intervalo de longitud de onda entre 350 y 450 nm) o con luz infra-roja (es decir, un intervalo de longitud de onda entre 750 y 1500 nm) usando por ejemplo un láser de Ar (488 nm) o un láser de FD-YAG (532 nm), un láser de semi-conductor de InGaN (de 350 a 450 nm), un diodo de láser de infra-rojo (830 nm) o un láser de Nd-YAG (1064 nm).

Típicamente, el precursor de plancha de foto-polímero se procesa en un revelador alcalino que tiene un pH > 10 (véase anteriormente) y posteriormente se somete a engomado. De manera alternativa, el precursor de plancha de foto-polímero expuesto también se puede revelar aplicando una disolución de goma al revestimiento, en el cual se retiran las zonas no expuestas. El documento WO 2005/111727 divulga disolución de engomado apropiadas. Tras la etapa de exposición, el precursor con la imagen formada también se pueden montar directamente sobre la prensa y se puede procesar sobre la prensa mediante la aplicación de un disolución de tinta y/o de agente mojado. Los métodos para preparar dichas planchas se divulgan en WO 93/05446, EE.UU. 6.027.857, EE.UU. 6.171.735, EE.UU. 6.420.089, EE.UU. 6.071.675, EE.UU. 6.245.481, EE.UU. 6.387.595, EE.UU. 6.482.571, EE.UU. 6.576.401, EE.UU. 6.548.222, WO 03/087939, EE.UU. 2003/16577 y EE.UU. 2004/13968.

Para proteger la superficie del revestimiento del calor y/o de los precursores de plancha de impresión sensibles a la luz, en particular del daño mecánico, también se puede aplicar de manera opcional una capa protectora. De manera general, la capa protectora comprende al menos un aglutinante soluble en agua, tal como poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, gelatina, carbohidratos o hidroxietilcelulosa, y se puede producir de cualquier manera conocida tal como a partir de una disolución acuosa o dispersión que puede, si se requiere, contener pequeñas cantidades – es decir menos que 5 % en peso basado en el peso total de los disolventes del revestimiento para la capa protectora – de disolventes orgánicos. El espesor de la capa protectora puede ser de cualquier valor de manera apropiada, de manera ventajosa de hasta 5,0  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 3,0  $\mu\text{m}$ , y en particular preferentemente de 0,15 a 1,0  $\mu\text{m}$ .

De manera opcional, el revestimiento además puede contener ingredientes adicionales tales como tensioactivos, especialmente tensioactivos de perfluoro, partículas de silicio o de dióxido de titanio o partículas poliméricas tales como agentes de mateado y espaciadores.

Se puede usar cualquier método para aplicar dos o más disoluciones de revestimiento a la superficie hidrófila del soporte. El revestimiento de multi-capa se puede aplicar mediante revestimiento/secado de cada capa de forma consecutiva o por medio de revestimiento simultáneo de varias disoluciones de revestimiento al mismo tiempo. En la etapa de secado, se retiran los disolventes volátiles del revestimiento hasta que éste es auto-portante y se seca al tacto. No obstante, no es necesario (y puede que incluso no sea posible) retirar todo el disolvente en la etapa de secado. De hecho, el contenido residual de disolvente puede ser referido como variable de composición adicional por medio de la cual se pueden optimizar la composición. Típicamente, el secado se lleva a cabo soplando aire caliente sobre el revestimiento, típicamente a una temperatura de al menos 70 °C, de manera apropiada de 80-150 °C y de manera especial de 90-140 °C. Se pueden usar lámparas de infra-rojos. Típicamente, el tiempo de secado puede ser de 15-600 segundos.

Entre el revestimiento y el secado, o después de la etapa de secado, un tratamiento térmico y enfriamiento posterior pueden proporcionar beneficios adicionales, como se divulga en WO 99/21715, EP-A 1074386, EP-A 1074889, WO 00/29214 y WO /04030923, WO/04030924, WO/04030925.

Las planchas de impresión sensibles a la luz y/o al calor se pueden tratar con el líquido limpiador usado en la presente invención. Se pueden usar para la impresión offset convencional denominada en húmedo, en la que se suministra tinta y un líquido acuosa humectante a la plancha. Otro método de impresión apropiado usa la denominada tinta de fluido sencillo sin el líquido humectante. Tintas de fluido sencillo apropiadas se divulgan en EE.UU. 4.045.232; EE.UU. 4.981.517 y EE.UU. 6.140.392. En la realización más preferida, la tinta de fluido sencillo comprende una fase de tinta, también denominada fase hidrófoba u oleófila y una fase de poliol descrita en WO 00/32705. También durante la etapa de impresión, se puede aplicar el líquido limpiador de la presente invención a las planchas de impresión.

El líquido de tratamiento usado en la presente invención también se puede usar para tratar materiales termo-resistentes, por ejemplo en una aplicación de PCB (tarjetas de circuito impresas) como se describe en el documento EE.UU. 2003/0003406 A1.

**Ejemplos****Ejemplo 1**5 1. Preparación del limpiador de plancha comparativo PC-01

Se preparó un limpiador de plancha comparativo PC-01 con la composición que se muestra en la Tabla 1 como se muestra a continuación.

10 Preparación de la fase acuosa:

Se añade ácido fosfórico 85 % a agua desmineralizada, seguido de sorbitol y Glucocon. Se añade posteriormente Parmetol A26 al tiempo que se mezcla hasta que todos los componentes se han disuelto por completo.

15 Preparación de la fase de disolvente

Se añade laurato de isopropilo a Shellsoll D-60 a temperatura ambiente y se agita hasta que se ha disuelto por completo.

20 Preparación de la emulsión

Al tiempo que se agita a 15K revoluciones/minuto en una mezcla digital Ultra Turrax T25, equipada con una cabeza de mezcla S25N (ambos de IKA Werke GmbH & Co) se añade lentamente la fase de disolvente al interior del vórtice de la fase acuosa. Tras completar la adición de la parte orgánica, se agitó la emulsión resultante durante otros 2 minutos adicionales a la misma velocidad.

Finalmente, se añadió Rheogel IRX 55395 a esta emulsión y se agitó el limpiador de plancha resultante durante otros 30 minutos adicionales usando un agitador (RW20 de IKA Werke GmbH & Co) equipado con un disco de dispersión (R1303 de IKA Werke GmbH & Co). Se aumentó de forma gradual la velocidad de rotación con el fin de conseguir la viscosidad creciente.

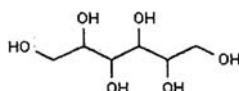
La Tabla 1 muestra la composición del limpiador de plancha comparativo PC-01.

Tabla 1: composición del limpiador de plancha comparativo PC-01.

35

Ingredientes	g
<b>Fase acuosa</b>	
Agua desmineralizada	160
Sorbitol (1)	20
Parmetol A26 (2)	0,4
Glucocon 600 CSUP (3)	12,8
Ácido fosfórico 85 % en peso	8
Fase acuosa total	201,2
<b>Fase de disolvente</b>	
Shellsoll D-60 (4)	60
Laurato de isopropilo	20
Fase de disolvente total	80 (28,3 % en peso)
<b>Emulsión</b>	
Rheogel IRX55395 (5)	1,0
<b>Total</b>	282,2

(1) Disolución de sorbitol 70 % en peso de Roquette Frères SA (Francia)



40 (2) Biocida, nombre comercial de Schülke & Maier GmbH (Alemania)

(3) Alquilpoliglucósido de Cognis; C12-C14 y número medio de unidades de glucósido = 1,4;

(4) Disolvente de hidrocarburo alifático disponible comercialmente en Shell; punto de inflamación mayor que 60°C;

(5) Espesante de goma xantán disponible comercialmente en CNI SA (Francia).

45 La cantidad de disolvente del limpiador de plancha comparativo es de 28,3 % en peso.

## 2. Preparación del limpiador de plancha de la invención PC-02

Se preparó el limpiador de plancha de la invención PC-02 con la composición que se aporta en la Tabla 2 siguiendo el mismo modo que en el limpiador de plancha comparativo PC-01, exceptuando que se añadió Pluriol A1350 a la fase acuosa.

Tabla 2: composición del limpiador de plancha de la invención PC-02.

Ingredientes	g
<b>Fase acuosa</b>	
Agua desmineralizada	160
Sorbitol (1)	20
Parmetol A26 (2)	0,4
Glucopon 600 CSUP (3)	12,8
Ácido fosfórico 85 % en peso	8
Pluriol A1350 P (4)	3
Fase acuosa total	204,2
<b>Fase de disolvente</b>	
Shellsoll D-60 (5)	60
Laurato de isopropilo	20
Fase de disolvente total	80 (28,0 % en peso)
<b>Emulsión</b>	
Rheogel IRX55395 (5)	1
<b>Total</b>	<b>285,2</b>
(1), (2), (3), (5) y (6): véase Tabla 1;	
(4) poli(óxido de mono-butil propileno; n = 20, Mw = 1350 g/mol; disponible comercialmente en BASF;	

10 La cantidad de disolvente de este limpiador de plancha fue de 28,0 % en peso.

## 3. Evaluación de los limpiadores de plancha PC-01 y PC-02

15 Posteriormente se evaluaron ambas emulsiones estables formadas de limpiador de plancha PC-01 y PC-02 y su eficacia limpiadora en términos de su capacidad para retirar la tinta de una plancha de impresión (solvenca de tinta).

Se evaluaron tanto el limpiador de plancha comparativo PC-01 como el limpiador de plancha de acuerdo con la presente invención PC-02 así como un limpiador de plancha de referencia PC-03 – es decir, Normakleen RC910; nombre comercial de Agfa Graphics, que comprende 45 % de una fase de disolvente que contiene Solvesso 100 60 % en peso (nombre comercial de Exxonmobil Chemical) y Shellsoll 40 40 % en peso (nombre comercial de Shell) – usando n Thermostar P970 de planchas de impresión (nombre comercial de Agfa Graphics) en una prensa de impresión SM74 Heidelber Speedmaster SM74 (disponible en Heidelberg Druckmaschinen AG) usando las siguientes condiciones de impresión:

- 25
- tinta: tinta negra K + E 700 (nombre comercial de K & E)
  - disolución mojadora: Agfa 4 % Prima FS303 (nombre comercial de Agfa – Graphics) + isopropanol 10 %.
  - Papel: papel revestido a máquina (90 g/m<sup>2</sup>).

30 Se evaluó de forma independiente la eficacia limpiadora de los limpiadores de plancha PC-01, PC-02 y del limpiador de plancha de referencia PC-03 por parte de un panel de 6 operadores de prensa usando procedimientos comunes de limpieza de plancha. Se aplicó una pequeña cantidad (aproximadamente 60 ml) de limpiador sobre una esponja (mojada con disolución mojadora) y posteriormente se usó la esponja para limpiar la plancha sobre la prensa.

35 Se evaluó el limpiador de plancha PC-01 como inferior con respecto a los limpiadores de plancha PC-02 y PC-03, con respecto a su eficacia limpiadora y a su solvenca de tinta. La Tabla 3 muestra los resultados.

Tabla 3: Solvencia de tinta (IS)

Limpiador de plancha	Solvencia de tinta*
PC-01 comparativo	2
PC-02 de la invención	4
PC.-03 de referencia	5
se usó la siguiente escala cualitativa de solvencia de tinta (IS): 1 = muy pobre 2 = pobre 3 = no aceptable todavía 4 = buena 5 = muy buena	

**Ejemplo 2**5 1. Preparación de limpiadores de plancha PC-04 a PC-08

Se prepararon las formulaciones limpiadoras de plancha PC04 a PC-08 de la misma manera que PC-02, usando éteres de polipropileno glicol como se muestra en la Tabla 4.

10 En primera lugar se evaluaron las formulaciones limpiadoras de plancha con respecto a la estabilidad de emulsión (ES). Se evaluó el ES como se muestra a continuación:

Se evaluó la estabilidad de la emulsión usando un aparato Lumisizer 610 (disponible en LUM GmbH (Alemania)). La estabilidad se evaluó como se muestra a continuación.

15 Se sometió una célula de medición (cubeta) a fuerzas G elevadas por medio de un dispositivo centrífugo. Se analizó la longitud completa de la cubeta midiendo la transmitancia de luz NIR (sensor CCD). Como resultado de ello, se registró el perfil de luz transmitida a lo largo de la longitud de célula durante la centrifugación. Se registró cualquier cambio del menisco superior.

20 La velocidad rotacional fue de 640 rpm y la duración total del ensayo fue de 9 horas y 45 minutos. A intervalos fijados, se registró el perfil de la cubeta y se representó gráficamente.

25 Para una emulsión estable, los gráficos resultantes no deberían mostrar ningún cambio con respecto a la longitud completa de la curva, indicando que no tuvo lugar separación de fase alguna en la parte superior y/o en la parte inferior de la emulsión de la cubeta. Esto indica que no tiene lugar división, formación de nata o sedimentación algunas durante el experimento.

Tabla 4: composición de los limpiadores de plancha PC-04 a PC-08

Ingredientes g	PC-04 Inv.	PC-05 Inv.	PC-06 Comp.	PC-07 Comp.	PC-08 Comp.
<b>Fase acuosa</b>					
Agua desmineralizada	160	160	160	160	160
Sorbitol (1)	20	20	20	20	20
Parmetol A26 (2)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ácido fosfórico 85 % en peso	8	8	8	8	8
Glucopon 600 SCUP (3)	3	3	3	3	3
Fase acuosa total	191,4	191,4	191,4	191,4	191,4
<b>Fase de disolvente</b>					
Shellsoll D-60 (4)	40	40	40	40	40
Pluriol A1350 P (5)	40	-	-	-	-
Poliglicol B01/20 (6)	-	40	-	-	-
Poliglicol T01/35 (7)	-	-	40	-	-
Dowanol TPnB (8)	-	-	-	40	-
Dowanol DPnB (9)	-	-	-	-	50
<b>Fase de disolvente</b>					
Fase de disolvente total	80 29,25 % en peso	80 29,25 % en peso	80 29,25 % en peso	80 29,25 % en peso	80 29,25 % en peso

30

Espesasante					
Rheogel IRX 55395 (9)	2	2	2	2	2
(1), (2), (3), (4) y (5): véase Tabla 1; (6) poli(óxido de mono-butyl propileno); n = 14, disponible comercialmente en Clariant GmbH; (7) Poli(óxido de propileno C <sub>13</sub> ); n = 11, disponible comercialmente en Clariant GmbH; (8) Poli(óxido de mono-butyl propileno); n = 3, disponible comercialmente en Dow; μ (9) Poli(óxido de mono-butyl propileno); n 0 2, disponible comercialmente en Dow.					

La Tabla 5 muestra los resultados de la evaluación de la estabilidad de emulsión.

- 5 Únicamente los limpiadores de plancha PC-04 y PC-05 mostraron una estabilidad de emulsión aceptable. Posteriormente se evaluaron estas formulaciones de limpiadores de plancha con respecto a su eficacia limpiadora (solvencia de tinta) como se muestra en el Ejemplo 1. La Tabla 5 muestra los resultados.

Tabla 5: estabilidad de emulsión (ES) y solvencia de tinta (IS).

Limpiador de plancha	RO-(Y) <sub>n</sub> -H <sup>(1)</sup>	Y	n	R	ES(2)ES	IS(3) IS
PC-04 inv	Pluriol A1350 P	PPO	20	C <sub>4</sub>	OK	5
PC-05 inv	Poliglicol B01/20	PPO	14	C <sub>4</sub>	OK	5
PC-06 comp	Poliglicol T01/35	PPO	11	C <sub>13</sub>	No OK	nd(4)
PC-07 comp	Dowanol TPnB	PPO	3	C <sub>4</sub>	No OK	nd(4)
PC08-comp	Dowanol DPnB	PPO	2	C <sub>4</sub>	No OK	nd(4)
(1): véase Tabla 4; (2): estabilidad de la emulsión; (3): solvencia de tinta; escala de solvencia de tinta; véase Tabla 3 (4): no determinado						

- 10 A partir de los resultados de la Tabla 5, se puede concluir que una formulación de limpiador de plancha de emulsión que comprende menos que 40 % en peso de un disolvente no aromático es estable y se comporta bien en términos tanto de estabilidad de la emulsión como de solvencia de tinta, cuando se caracterizan los poli(éteres de propilenglicol) por medio de un grupo alquilo R menor o igual que butilo y una parte de propoxilato igual o mayor que
- 15 10 unidades.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para limpiar una plancha de impresión litográfica que comprende la etapa de aplicar un líquido a la plancha que incluye
- 10 (i) una fase acuosa;  
(ii) una fase de disolvente que se encuentra presente en el líquido en una cantidad < 40 % en peso;  
(iii) y uno o más compuesto(s) que tienen la fórmula siguiente:
- 15 
$$R^1 - O - (Y)_n - H$$
en la que  
 $R^1$  es un grupo metilo, etilo, propilo o butilo;  
Y representa  $-CH_2-CHR^2-O$  con  $R^2 =$  hidrógeno o grupo alquilo y/o sus mezclas;  
y n es un número entero  $\geq 10$ .
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que Y representa óxido de etileno y/o óxido de propileno.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fracción molar de óxido de etileno en la mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno es  $\leq 0,5$ .
- 25 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Y es óxido de propileno.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la fase de disolvente está presente en el líquido en una cantidad  $\leq 30$  % en peso.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la fase de disolvente comprende hidrocarburos alifáticos y/o ésteres de aceites vegetales.
- 30 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los hidrocarburos alifáticos se escogen entre hidrocarburos  $C_7-C_{14}$  lineales o ramificados.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el líquido tiene un punto de inflamación  $\geq 60$  °C.
- 35 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la plancha de impresión se obtiene mediante exposición y revelado de un precursor de plancha de impresión que comprende un revestimiento que incluye una resina oleófila que es soluble en un revelador alcalino acuoso.